

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-131281

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 09 C 3/06  
C 09 D 5/10

識別記号

P B S  
P Q G

庁内整理番号

7038-4J  
7038-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 52 (全19頁)

⑮ 発明の名称 防錆顔料

⑯ 特 願 昭63-36211

⑰ 出 願 昭63(1988)2月18日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)2月18日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-36189

㉑ 発 明 者 岡 井 敏 博 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内㉒ 発 明 者 奥 村 美 明 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内㉓ 発 明 者 小 田 光 之 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内

㉔ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

㉕ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

防錆顔料

## 2. 特許請求の範囲

1. 水の存在する環境下でリン酸イオンを放出するリン酸イオン源および水または水と酸素の両者の存在する環境下でバナジン酸イオンを生成するバナジン酸イオン源を有する防錆顔料。

2. 防錆顔料がリン酸イオン源とバナジン酸イオン源とを焼成し粉砕することにより得られる第1項記載の防錆顔料。

3. 防錆顔料がリン酸イオン源とバナジン酸イオン源との混合により得られる第1項記載の防錆顔料。

4. (a)リン化合物と(b)バナジウム化合物とを含む混合物を焼成し粉砕することにより得られる第2項記載の防錆顔料。

5. リン化合物(a)が五酸化リン、オルトリン酸、縮合リン酸、金属リン酸塩、または金属縮合リン酸塩である第4項記載の防錆顔料。

6. 金属オルトリン酸塩、金属縮合リン酸塩の金属種がアルカリ金属以外の金属である第5項記載の防錆顔料。

7. バナジウム化合物(b)が5価のバナジウム化合物である第4項記載の防錆顔料。

8. 5価のバナジウム化合物が五酸化バナジウムまたはアルカリ金属以外のバナジン酸塩である第7項記載の防錆顔料。

9. リン化合物(a)とバナジウム化合物(b)との比がP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比に換算して0.3～1.0である第4項記載の防錆顔料。

10. 焼成が600℃以上の温度で行なわれる第4項記載の防錆顔料。

11. (a)リン化合物、(b)バナジウム化合物および(c)網目修飾イオン源を含有する混合物を焼成し粉砕することにより得られる第2項記載の防錆顔料。

12. リン化合物(a)が五酸化リン、オルトリン酸、縮合リン酸、金属オルトリン酸塩、または金属縮合リン酸塩である第1項記載の防錆顔料。

13. 金属オルトリン酸塩および金属縮合リン酸塩の金属種がアルカリ金属以外の金属である第12項記載の防錆顔料。
14. バナジウム化合物(b)が5価のバナジウム化合物である第11項記載の防錆顔料。
15. 5価のバナジウムの化合物が五酸化バナジウムまたはアルカリ金属以外のバナジン酸塩である第14項記載の防錆顔料。
16. 網目修飾イオン源(c)が金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属ケイ酸塩、または金属ホウ酸塩である第11項記載の防錆顔料。
17. 網目修飾イオン源の金属種がアルカリ金属以外である第16項記載の防錆顔料。
18. 網目修飾イオン源が酸化マンガン( $MnO_x$ :  $1.5 < x \leq 2.0$ )または酸化マンガンと他の網目修飾イオン源との組合せである第16項記載の防錆顔料。
19. 酸化マンガンがバナジウム化合物を $V_2O_5$ に換算して1モルに対して0.1モル以上である防錆顔料。
20. バナジウム化合物(b)が5価のバナジウム化合物である第23項記載の防錆顔料。
21. 5価のバナジウム化合物が五酸化バナジウム(V)またはアルカリ金属のバナジン酸塩である第26項記載の防錆顔料。
22. ガラス状物質(d)がケイ酸塩ガラスである第23項記載の防錆顔料。
23. リン化合物(a)とバナジウム化合物(b)との比が $P_2O_5/V_2O_5$ のモル比に換算して0.3~1.00である第23項記載の防錆顔料。
24. 焼成が600℃以上の温度で行なわれる第23項記載の防錆顔料。
25. (a)リン化合物、(b)バナジウム化合物、(c)網目修飾イオン源および(d)ガラス状物質を含有する混合物を焼成し粉砕することにより得られる第2項記載の防錆顔料。
26. リン化合物(a)が五酸化リン、オルトリン酸、縮合リン酸、金属オルトリン酸塩、または金属縮合リン酸塩である第31項記載の防錆顔料。
27. 金属オルトリン酸塩および金属縮合リン酸塩の金属種がアルカリ金属である第32項記載の防錆顔料。
28. バナジウム化合物(b)が5価のバナジウム化合物である第31項記載の防錆顔料。
29. 5価のバナジウムの化合物が五酸化バナジウムまたはアルカリ金属のバナジン酸塩である第34項記載の防錆顔料。
30. 網目修飾イオン源(c)が金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属ケイ酸塩、または金属ホウ酸塩またはこれらの複合体である第31項記載の防錆顔料。
31. 網目修飾イオン源の金属種がアルカリ金属である第36項記載の防錆顔料。
32. ガラス状物質(d)がケイ酸塩ガラスである第31項記載の防錆顔料。
33. リン化合物(a)とバナジウム化合物(b)との比が $P_2O_5/V_2O_5$ のモル比に換算して0.3~1.00である第31項記載の防錆顔料。
34. 網目修飾イオン源(c)が防錆顔料の全ての

金属陽イオン(M)の量をMがとりうる酸化物の形( $MO$ 、 $M_2O_3$ 、 $M_2O$ または $M_2O$ )の形で表わして、 $V_2O_5$ と $P_2O_5$ のモル数の和の3倍以下となるように添加する第31項記載の防錆顔料。

41. ガラス状物質(d)がリン化合物(a)、バナジウム化合物(b)および網目修飾イオン源(c)の合計重量の5～500倍の量で配合する第31項記載の防錆顔料。

42. 焼成が600℃以上の温度で行なわれる第31項記載の防錆顔料。

43. リン化合物(a)およびバナジウム化合物(b)を混合することにより得られる第3項記載の防錆顔料。

44. リン化合物(a)がオルトリン酸塩、縮合リン酸塩またはリン酸のヘテロ縮合体である第43項記載の防錆顔料。

45. バナジウム化合物(b)がバナジル化合物、バナジン酸塩、バナジン酸塩の焼成縮合物またはバナジン酸のヘテロ縮合体である第43項記載の防錆顔料。

以外である第51項記載の防錆顔料。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は被覆組成物等に配合する防錆顔料に関する。

(従来の技術およびその問題点)

一般に金属は水、酸素、電解質イオンの存在下で腐食する。この原因は、金属表面に局部電池が形成され、電気化学的反応が進行するためと信じられている。

この金属の腐食を防止するには、金属表面に安定な極めて薄い膜、いわゆる不働態皮膜を形成させることが行われている。典型的なものとしては、金属材をクロム酸イオンに接触させる方法がある。このクロム酸イオンには、クロム酸イオン( $CrO_4^{2-}$ )と例えば鋼(Fe)とが反応して鋼表面には安定な $\gamma-Fe_2O_3$ が生成する、いわゆるオキシダイザー(oxidizer)機能と、クロム酸イオンが還元されて生じる低級酸化クロム(例えば、 $Cr_2O_3$ )が鋼表面に付着する、いわゆるデポジション

46. (a)水溶液中にリン酸イオンを放出するリン化合物と、(b)バナジン酸イオンを放出するバナジウム化合物および(c)網目修飾イオン源を混合することにより得られる第3項記載の防錆顔料。

47. リン化合物(a)が五酸化リン、オルトリン酸、縮合リン酸、金属オルトリン酸塩、または金属縮合リン酸塩である第46項記載の防錆顔料。

48. 金属オルトリン酸塩および金属縮合リン酸塩の金属種がアルカリ金属以外の金属である第47項記載の防錆顔料。

49. バナジウム化合物(b)が5価のバナジウム化合物である第46項記載の防錆顔料。

50. 5価のバナジウム化合物が五酸化バナジウムまたはアルカリ金属以外のバナジン酸塩である第49項記載の防錆顔料。

51. 網目修飾イオン源(c)が金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硝酸塩、金属有機酸塩、金属ケイ酸塩、または金属ホウ酸塩である第46項記載の防錆顔料。

52. 網目修飾イオン源の金属種がアルカリ金属

(deposition)機能の2つの機能が存在する。この2つの機能により鋼表面に物理的バリアー皮膜が形成され、極めて優れた防錆作用を発揮する。

ところが、この高い防錆能を有する6価クロムは毒性が強く、我国では種々の法規によりその使用が大きく制限されている。従って、無公害もしくは低公害の防錆剤の研究が盛んに行われている。例えば、リン酸塩系物質、特にリン酸亜鉛、リン酸シリカまたは縮合リン酸アルミニウム等が注目され、一部実用化されている。しかしながら、リン酸塩系の物質は金属材との反応により生じた物質が、金属材を保護する前記デポジション機能のみを有する物質であり、金属材表面を酸化するオキシダイザー機能を有していない。従って、これらはクロム酸イオンに比べて防錆能が劣る。

(発明の経過)

本発明者等は既にリン酸塩系の物質に不足するオキシダイザー機能がバナジウムの可溶性イオンにより補われることを提案した(特願昭61-204794号)。本発明者等はこの技術をさらに

発展させるために防錆顔料を検討した。

特開昭61-115965号および61-162558号公報にはポリリン酸ケイ素とバナジン酸塩とを含む水ガラス系の無機質塗料が開示されているが、この場合ポリリン酸ケイ素は水ガラスの硬化剤として作用し、防錆顔料としては働かない。

#### (発明の内容)

即ち、本発明は水の存在する環境下でリン酸イオンを放出するリン酸イオン源および水または水と酸素の両者の存在する環境下でバナジン酸イオンを生成するバナジン酸イオン源を有する防錆顔料を提供する。

本発明の防錆顔料は混合あるいは焼成・粉碎いずれの方法でも得られるが、混合法の場合リン酸イオン源は水溶液中でリン酸イオンを放出するリン化合物であり、バナジン酸イオン源も酸素の存在する水溶液中でバナジン酸イオンを生成する化合物である。一方、焼成・粉碎の場合焼成反応したものが上記防錆顔料の条件に合致すればよく、

塩鉱物：市販の複合リン酸塩顔料；またはこれらの混合物が挙げられる。

ここでいうオルトリン酸(塩)の中にはその一水素塩( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ の塩)、二水素塩( $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^-$ の塩)も含むものとする。また、縮合リン酸塩の範ちゅうにもその水素塩を含んでいるものとする。また、縮合リン酸(塩)という用語にはメタリン酸(塩)も含み、通常のポリリン酸(塩)も、当然ながら、ポリメタリン酸(塩)も含むものとする。リン化合物(a)の具体例としてはリン酸塩鉱物、例えばモノタイト、トルフィル石、ウィットロック石、ゼノタイム、スターコライト、ストループ石、ラン鉄鉱等；市販の複合リン酸塩顔料、例えばポリリン酸シリカ等；縮合リン酸、例えばピロリン酸、メタリン酸；縮合リン酸塩、例えばメタリン酸塩、テトラメタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、ピロリン酸塩、酸性ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩等；あるいはこれらの混合物が挙げられる。リン酸塩を形成する金属種は特に限定的でなく、アルカリ金属、アルカリ土類金属(例えば、マグネシウ

ムリン酸イオン源は加熱により $\text{P}_2\text{O}_5$ を放出するリン化合物であり、バナジン酸イオン源はバナジウム化合物であればよい。

本発明の防錆顔料は(a)リン化合物と(b)バナジウム化合物とを含む混合物を焼成し粉碎することにより得られる。この焼成時に上記2種の化合物の他に、(c)網目修飾イオン源および/または(d)ガラス状物質を混合してもよい。

また、本発明の防錆顔料は水溶液中にリン酸イオンを放出するリン化合物およびバナジン酸イオンを生成するバナジウム化合物を混合してもよい。また、圧下力のもとで(c)網目修飾イオン源とともに反応してもよい。

以下、本発明を説明するが、本発明には混合する態様と焼成する態様があり、まず、焼成する態様について説明する。

本発明に使用するリン化合物(a)は加熱によって $\text{P}_2\text{O}_5$ 成分を生成する化合物であり、例えばオルトリン酸；縮合リン酸；種々の金属のオルトリン酸塩または縮合リン酸塩；五酸化リン；リン酸

ム、カルシウム)、その他の典型元素の金属種(例えば、アルミニウム、スズ等)および遷移金属(例えば、マンガン、コバルト、鉄、ニッケル)等が挙げられる。好ましい金属種の例としてはアルカリ金属が挙げられる。アルカリ金属のリン酸塩を用いた場合の焼成生成物は水に溶解する傾向があり、塗料等にそのまま配合した場合、逆に塗膜性能を悪化させることがある。しかしながら、アルカリ金属のリン酸塩を使用した場合において、水への溶解性の制御を防錆顔料製造時あるいはその他の時点で実施できれば使用してもよい。そのような制御は例えば、水への溶解性の防止のためのマトリックス材の使用、あるいはコーティング等種々の態様が挙げられる。特に、マトリックス材としてガラス状物質を用いた場合、優れた防錆性を発揮する。

上記リン化合物の他に、鉄材のリン酸亜鉛処理スラッジ(主成分、リン酸亜鉛鉄)もフルイ、水洗等の手段により夾雑物(粗粒、塩素イオン等の電解質)を除去して使用してもよい。

本発明に用いるバナジウム化合物(b)はバナジウムの原子価が0、2、3、4または5のいずれかまたは2種以上を有する化合物であり、これらの酸化物、水酸化物、種々の金属の酸素酸塩、バナジル化合物、ハロゲン化物、硫酸塩、金属粉などが挙げられる。これらは加熱時分解して $P_2O_5$ 成分に作用し、焼成中に大気中の酸素と反応し高級化する。例えば金属粉または2価の化合物は最終的に3、4、5価のいずれかの化合物に変化する。5価のバナジウム化合物を一つの成分として含むものが好ましい。0価、例えばバナジウム金属粉は上記の理由で使用可能であるが、酸化反応が不十分等の問題があるので実用上は好ましくない。5価のバナジウム化合物はバナジン酸イオンを生成し、リン酸イオンと加熱反応しヘテロポリマーを作り易い。バナジウム化合物(b)の具体例としてはバナジウム(Ⅱ)化合物、例えば酸化バナジウム(Ⅱ)、水酸化バナジウム(Ⅱ);バナジウム(Ⅲ)化合物、例えば酸化バナジウム(Ⅲ)( $V_2O_3$ );バナジウム(Ⅳ)化合物、例えば酸化バナジウム

ルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、その他の典型元素の金属イオンおよび遷移金属イオンが挙げられる。好ましい網目修飾イオンの例としてはリン酸の金属塩に記載されたものが挙げられる。網目修飾イオン源(c)は上記金属種の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩あるいは塩化物等が例示され、最も好ましくは酸化物、水酸化物、炭酸塩である。上記金属イオン種の中でアルカリ金属を用いた場合、あるいは上記イオン源として硫酸塩または塩化物を用いた場合にはこれらの化合物が水に溶解し過ぎる傾向にあり、塗料等に使用した場合に塗膜性能を逆に悪化させることがある。このような場合でも、前述のごとく適当な措置、例えばマトリックス材(例えば、ガラス状物質)の使用あるいは粒子のコーティング等を行って水への溶解性を抑制すればよい。

網目修飾イオン源(c)の中で酸化マンガン( $MnO_x$ :  $1.5 < x \leq 2.0$ )は特殊な作用を示す。酸化マンガンは酸化作用があり、バナジン酸イオ

(Ⅳ)( $V_2O_4$ )、ハロゲン化バナジル( $VOX_n$ )等;バナジウム(V)化合物、例えば酸化バナジウム(V)( $V_2O_5$ );バナジン酸塩、例えば、種々の金属のオルトバナジン酸塩、メタバナジン酸塩またはピロバナジン酸塩、ハロゲン化バナジル( $VOX_n$ )等;またはこれらの混合物が挙げられる。バナジン酸塩の金属種はリン酸塩で示したものと同一ものが挙げられる。これはバナジウムの酸化物と種々の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩等とを600℃以上に焼成して作っても良い。この場合もアルカリ金属は溶解性の故に余り好ましくないが、リン酸塩において説明した適当な処理をして溶解性を制御すればこれらの使用も差つかえない。またハロゲン化物、硫酸塩も同様である。マトリックス材(例えば、ガラス状物質)を用いる場合もアルカリ金属を用いてもよい。

網目修飾イオンとはリン化合物とバナジウム化合物との焼成生成物が形成する網目構造を変性するため添加される金属イオン種を含む化合物を意味し、具体的には種々の金属イオン種、例えばア

ンの低級化による酸化力の低下を抑制する。

本発明で用いるガラス状物質(d)とはケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス等のマトリックスを形成するガラスのみならず、この中に種々の金属元素、例えば網目修飾イオンを含むものを意味する。これに該当するガラス状物質は、シリカ(石英)ガラス;ケイ酸塩ガラス、例えばソーダ石灰ケイ酸塩ガラス( $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系)、鉛-ケイ酸塩ガラス( $Na_2O-PbO-SiO_2$ 系)、アルミノケイ酸塩ガラス( $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系)、ホウケイ酸塩ガラス( $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系);鉛-ホウ酸塩ガラス( $PbO-B_2O_3$ 系、通称ハンダガラス);アルミノホウリン酸塩ガラス( $B_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5$ 系);アルミノホウ酸塩ガラス( $BaO-Al_2O_3-B_2O_3$ 系);アルミノリン酸塩ガラス( $P_2O_5-Al_2O_3-ZnO$ 系);等が挙げられる。好ましいガラス状物質の例としては、ソーダ石灰系(Cガラス)、例えば日本ガラス繊維製ガラスフレーク(CCF-150);アルミノケイ酸塩ガラス(Eガラス)、例えば日本ガラス繊維製

ガラスフレック(CBF-150); ホウケイ酸塩ガラス、例えばコーニング社製のバイレックスが挙げられる。ガラス状物質の微粉末の1gを水100mlに分散・懸濁した時の液の導電率が500 $\mu$ S/cm以下のものが好適である。500 $\mu$ S/cmを越えると防錆能が低下する。

リン化合物(a)およびバナジウム化合物(b)、更に必要に応じ網目修飾イオン源(c)、ガラス状物質(d)からなる混合物を焼成して、冷却後粉碎することにより本発明の防錆顔料が得られる。混合物中には必要に応じて他の無機物質、例えばガラス状物質を除くマトリックス材等を混合してもよい。焼成は上記成分からなる混合物の焼成生成物の溶融温度( $T_1$ )以上の温度、具体的には600℃以上、好ましくは1000℃以上、さらに好ましくは上記 $T_1$ とガラス状物質(d)の溶融温度の高い方の温度以上で行われる。この温度以下であると、反応が不十分となり、各成分が単に混合された状態で残る。リン化合物(a)とバナジウム化合物(b)の配合量は $P_2O_5/V_2O_5$ のモル比に換算

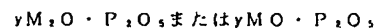
はできない。ガラス状物質(d)はリン化合物(a)、バナジウム化合物(b)および網目修飾イオン源(c)の合計重量の5~500倍、好ましくは10~1000倍の量で配合する。上記範囲を越えると十分な防錆性は得られない。なお、本明細書中における防錆の概念は広く解され、一般的な錆を防止するのみならず、塗膜のフクレ(ブリスト)等の防止を含むものと理解される。焼成時間は0.2~10時間が通常であるが、10時間を越えても防錆顔料の物性には余り影響はない、焼成される各成分は好ましくは100 $\mu$ m以下の粒子にして混合すると焼成効率が高くなる。従って、各成分を予め粉碎してから混合してもよいし、粗粒のまま混合してから粉碎してもよい。この操作は水あるいは他の媒体で湿らせた状態またはスラリーの状態で行っても良い。

本発明の防錆顔料は、冷却されてから常法により粉碎、分級され、10 $\mu$ m以下の粒径、好ましくは2 $\mu$ m以下の粒径をもつ粒子にされる。溶融状態からの冷却は、相分離しない限り、徐冷、急

にして0.3~100、好ましくは1~10である。網目修飾イオン源(c)の添加量は本発明の防錆顔料の全ての金属陽イオン(M)の量を、Mがとる酸化物の形( $MO$ 、 $M_2O_3$ 、 $M_2O$ 、 $MO_2$ または $M_2O$ )の形で表わして、 $V_2O_5$ と $P_2O_5$ のモル数の和の3倍以下、好ましくは0~2.0倍となるように添加する。Mがとる酸化物の形はMが1価金属の場合は $M_2O$ 、Mが2価金属の場合は $MO$ 、Mが3価金属の場合は $M_2O_3$ 、さらにMが2価、3価の混合原子価(例えばMnは焼成した条件で2価、3価をとりやすい)ものは $M_2O_3$ 、Mが4価の場合は $MO_2$ で代表して表すこととする。なお、バナジン酸イオンの低級化を避けるために酸化マンガンを追加する場合には、 $V_2O_5$ に換算して1モルにつき酸化マンガンは0.1モル以上添加する。0.1モル以下であるとバナジウムの低級化を阻止できない。この場合、焼成温度は700~1400℃が好ましい。700℃未満では酸化マンガンからの酸素の発生がおこらず、1400℃を越えるとバナジウムの低級化を抑制すること

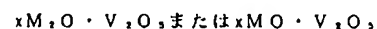
冷のいずれでも良い。

上記焼成顔料として淡色のものが必要とされる場合には、各成分(a~d)として淡色のものを選ぶか、または焼成反応したものが淡色となるように各成分を選択すればよい。例えば、リン化合物として式:



[式中、 $1 \leq y \leq 3$ 、Mは金属原子、好ましくはカルシウムまたはマグネシウムを示す。]

を有するものを選択し、バナジウム化合物として式:



[式中、 $1/2 \leq x \leq 3$ 、好ましくは $1 \leq x \leq 2$ ]

を有するものを選択した場合、 $P/V$ モル比が5~30である場合に淡色顔料が得られ易い。

上記防錆顔料は焼成することにより得られるが、各成分、特にリン化合物(a)とバナジウム化合物(b)とを選択すれば、単なる混合物あるいは圧下力のもとで混合した物であっても防錆顔料として有効である。また、リン化合物(a)、バナジウム

化合物(b)および綱目修飾イオン源(c)の場合、圧下力のもとで混合したものがより有用である。この混合物として用いる場合のリン化合物は加熱により $P_2O_5$ を生成するリン化合物の中で、水溶液中でリン酸イオンを放出するものである。リン酸イオンは水溶液中において単独で存在することが少なく、種々の形態、例えば、縮合体として存在するが、このような場合も本発明書の「リン酸イオンを放出するもの」に含まれるものと理解される。そのようなものは前述のリン化合物の中でオルトリン酸塩、縮合リン酸塩、リン酸のヘテロ縮合体(例えば、リンモリブデン酸塩)等が例示される。

これらのリン化合物は好ましくは水溶液中で $pH\ 5\sim 9$ 、導電率( $\kappa$ ) $30\ \mu S/cm\sim 3\ mS/cm$ 、さらに好ましくは $\kappa$ が $100\ \mu S/cm\sim 2\ mS/cm$ である。導電率は微粉末 $1\ g$ を水 $100\ ml$ に分散・懸濁し、市販の導電率計を用いて測定した。リン化合物はこの範囲内において最も防錆性が強く発揮されるが、この範囲外のものでも適当な処理

(V)と金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硝酸塩または金属有機酸塩とを焼成反応することにより得られる。また、上記反応試薬を液相で反応して得てもよい。上記バナジウム化合物以外に、同じ反応試薬の固相反応、即ち、融点以下の温度で不均一反応したものを用いてもよい。

バナジウム化合物は好ましくは水溶液中で $pH\ 5\sim 9$ 、導電率( $\kappa$ ) $30\ \mu S/cm\sim 2\ mS/cm$ である。バナジウム化合物がこの範囲内において最も防錆性が強く発揮される。この範囲を外れるものでも適当な処理によりこの範囲に入るようにすることもできる。

上記リン化合物およびバナジウム化合物中には少量の他の成分、例えばチタン、ジルコニウム、ケイ酸イオン等を含んでもよい。市販の試薬の中にはこれらを含んだものがあり、これらを使用してもよい。

上記リン化合物とバナジウム化合物とを混合することにより本発明防錆顔料が得られる。リン化合物とバナジウム化合物の配合量は必要に応じて

によりこの範囲に入るようにすれば優れた防錆性を発揮する。このようなものの例としてはリン酸亜鉛処理スラッジ等がある。リン化合物はリン酸塩処理スラッジを用いてもよい。リン酸処理スラッジとは、公知のリン酸亜鉛処理剤を用いて鉄、鉄鋼、亜鉛メッキ鋼等を化成処理した時に副生するリン酸塩の沈殿をいう。

この態様に用いるバナジウム化合物は上述のものの中で水溶液中でバナジン酸イオンを生成するものであって、バナジル化合物、バナジン酸塩、バナジン酸塩の焼成縮合物またはバナジン酸塩のヘテロ縮合体等が好適である。この場合、水溶液中には酸素が含まれていてもいなくてもよい。水溶液中で生成されたバナジン酸イオンは溶液の $pH$ 濃度、その他条件により種々の形態に変化する。その多くは縮合バナジン酸イオンまたはそれらの含水素イオンとなる。本明細書中において、水溶液中で生成されたバナジン酸イオンとはこのような縮合体等も含むと理解される。

上記バナジウム化合物は、通常酸化バナジウム

適宜変更されてもよい。一般には溶解量の大きいものはその配合量を少なく、溶解量の小さいものはその配合量を多くするのが良い。本発明では溶解したリン酸イオンの濃度が溶解したバナジン酸イオンの濃度より大きい場合に防錆性が大きく発揮されるので、リン化合物とバナジウム化合物の組み合わせ方はリン化合物の導電率 $\kappa_p$ 、配合量(重量)を $C_p$ 、バナジウム化合物の導電率を $\kappa_v$ 、配合量を $C_v$ として $\kappa_p > \kappa_v$ となる組み合わせ、または $C_p > C_v$ となる組み合わせが好ましい。さらに好ましくは $\kappa_p > \kappa_v$ かつ $C_p > C_v$ となる組み合わせである。最も好ましい組み合わせの例は第2リン酸マグネシウムに対してバナジウム化合物を $n(\text{金属酸化物}) \cdot (V_2O_5)$ の形にかいたとき、 $nMgO \cdot V_2O_5$ または $nCaO \cdot V_2O_5$ では $1.8 < n < 2.2$ ;  $2nO \cdot V_2O_5$ では $1 < n < 3.5$ ;  $nCoO \cdot V_2O_5$ または $nCo_2O_3 \cdot V_2O_5$ では $1 < n < 3.5$ ;  $CaHPO_4$ に対して $nCaO \cdot V_2O_5$ では $2 \leq n < 2.2$ ;  $nMn_2O_3 \cdot V_2O_5$ 、 $nMn_2O_3 \cdot V_2O_5$ または $nMnO \cdot V_2O_5$ では $1 < n < 3.5$ であった。

上記混合の態様はまた水溶液中でリン酸イオンを放出するリン化合物(a)、水溶液中でバナジウム酸イオンを生成するバナジウム化合物(b)および網目修飾イオン源(c)を混合すると、単なる混合物とは異なるものが、特に高温等の処理条件を必要とせずに得られる。この態様に用いるリン化合物(a)としては第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウム、第二リン酸マグネシウムまたは第三リン酸マグネシウムが挙げられる。好適なバナジウム化合物(b)は酸化バナジウム(V)である。また、適する網目修飾イオン源(c)の例としては酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウムが挙げられる。

この場合の混合は通常ハンマミル、乳鉢、通常の摩砕式粉砕機が挙げられる。このような混合、即ち衝撃力または剪断力のもとでの反応をメカノケミカル反応と称することもある。メカノケミカル反応物は必要に応じて100～300℃、好ましくは150～250℃の温度で加熱してもよい。

防錆顔料は通常塗料用の顔料として使用される

コーン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、石油樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂、油等が挙げられる。溶剤は炭化水素類、ケトン類、エステル類、アルコール類、水等が挙げられる。他に一般に塗料で用いられる添加剤(可塑剤、界面活性剤、乾燥剤、硬化剤、分散剤、増粘剤、タレ防止剤等)を添加しても良い。

塗料は常法により塗装されて、樹脂ビヒクルの特性に従って、常温乾燥もしくは焼付け硬化される。硬化塗膜としては、本発明の防錆顔料を含んだ状態で酸素透過係数(P)が $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-17} (\text{ml}(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ にある場合により高い防錆性が発現される。

本発明の防錆顔料組成物は、塗料全固形分100部に対して、0.1～50部が好ましい。

本発明を適用する金属材料は鋼材、高強度鋼、高張力鋼、メッキ鋼板、ステンレス鋼等の合金、鋳鉄、アルミニウムやその合金等が挙げられる。

本発明の防錆顔料が有効に作用する腐食条件は一般的には水あるいは酸素が存在する条件または

粒径、例えば10μ以下、好ましくは2μ以下が好適である。従って、必要に応じて粉砕等の処理が施される。

本発明の防錆顔料は必要に応じて分散安定性向上のための処理を施してもよい。分散安定性処理は分散剤を顔料表面に吸着処理する等の方法により行われる。

本発明の防錆顔料は防錆ワックス、塗料、ライニング等に配合して用いられる。

塗料は通常用いられるもので良く、市販の塗料液に本発明の防錆顔料を添加しても良い。また、常法通り、体質顔料、着色顔料、ビヒクル、溶剤および各種添加剤とともに塗料液に仕上げてても良い。ビヒクルは通常用いられるものならいかなるものでも良く、溶剤は樹脂と相溶するものならいかなるものでも良い。樹脂ビヒクルの例を挙げると、エポキシ、タール変性エポキシ、ウレタン変性エポキシ、メラミン、メラミンアルキド、アルキド、油変性アルキド、フェノール、エポキシ変性フェノール、塩素系樹脂、ポリエステル、シリ

ン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、石油樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂、油等が挙げられる。溶剤は炭化水素類、ケトン類、エステル類、アルコール類、水等が挙げられる。他に一般に塗料で用いられる添加剤(可塑剤、界面活性剤、乾燥剤、硬化剤、分散剤、増粘剤、タレ防止剤等)を添加しても良い。

塗料は常法により塗装されて、樹脂ビヒクルの特性に従って、常温乾燥もしくは焼付け硬化される。硬化塗膜としては、本発明の防錆顔料を含んだ状態で酸素透過係数(P)が $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-17} (\text{ml}(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ にある場合により高い防錆性が発現される。

本発明の防錆顔料組成物は、塗料全固形分100部に対して、0.1～50部が好ましい。

本発明を適用する金属材料は鋼材、高強度鋼、高張力鋼、メッキ鋼板、ステンレス鋼等の合金、鋳鉄、アルミニウムやその合金等が挙げられる。

本発明の防錆顔料が有効に作用する腐食条件は一般的には水あるいは酸素が存在する条件または

塗膜フレ(プリスター)が発生し易い条件であり、腐食を促進すると考えられている他のイオン(例えば、塩素イオン)等が存在してもよい。塗膜フレ(プリスター)は塗膜劣化の一態様で種々の条件下で発生するが、特に温度勾配条件(塗膜表面と裏面の温度に差がある場合)あるいは電気防食条件(一般的な鋼材の酸化腐食を電気的還元して防止する方法であるが、逆に塗膜劣化が大きい)で発生し易い。本発明の防食顔料はこの塗膜劣化(広義の腐食に含まれる)も有効に抑制する。本発明の最適の腐食条件はpHが2～9の範囲内である。pH2～5でプリスターの抑制作用が強く、pH5～9で一般的な腐食抑制作用が強い。この範囲を越えると、防錆効果が低下する。

(発明の作用および効果)

本発明の防錆顔料を含んだ塗膜を施した場合、塗膜中に水、酸素が浸透して塗膜中の防錆顔料からバナジン酸イオンとリン酸イオンが適度に溶解する。バナジン酸イオンは、前述のリン酸イオンに欠けているオキシゲイザー機能を補う。このイ



オン種は水と酸素の存在する腐食条件下で溶液内レドックス・カップルを構成して負なレドックス電位を示し、前記のオキシダイザー機能を果たす。一方、リン酸イオンは腐食条件下で難溶性の沈殿皮膜を形成し、デポジション機能を有する。

この本発明の防錆顔料は、上述のように防錆機能をリン酸イオンとバナジウムの可溶性イオンの両者により生じさせ、クロム酸イオンと同等もしくは、それ以上の防錆能を発揮する。本発明は無公害・低公害の金属材料の優れた防錆顔料を提供する。本発明により抑制される腐食は腐食減量、腐食割れ、水素脆性、糸錆、孔食、端面腐食、折り曲げ等の加工部腐食あるいは塗膜フクレ(ブリスト)等である。

#### (実施例)

本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### 実施例1～20および比較例1、2

表-1に示したリン化合物(a)、バナジウム化合物(b)を表-1に示すモル比になるようにとり、乳ばちで30分混合した後ルツボに入れ電気炉内

気防食(鋼材等の金属が還元反応を呈する様に金属の電位を卑な方向になるように強制分極する。)条件下で発生し易いので、この条件下で実験した。

#### 塗料の作成

次の配合をサンドミルで混合することにより塗料を作成した。

成 分	重量部
コールタールピッチワニス	30
ポリオール樹脂ワニス	12
体質顔料	20
本発明防錆顔料	2
タレ止め剤	0.5
メチルイソブチルケトン	5
キシロール	20.5
トリイジンイソシアネートと ポリオールとの反応物	10

(日本ポリウレタン社製コロネート55)

得られた塗料をガル鋼板(JIS G 3141 SPCC SD)にエアースプレーで乾燥膜厚200μmになるように塗装し、常温で10日間乾燥

で表-1に示した加熱温度と時間で焼成した。次いで、ルツボ内の溶融物を冷却速度100℃/分で冷却した。冷却速度は(炉温-冷却された焼成生成物の温度)/(冷却に要した時間)の式から算出した。冷却に際し冷却速度等の調整のために焼成生成物の上から冷えた銅の厚板を圧着した。冷却された焼成生成物は常法により粉砕分級し、10μm以下の微粉末とした。なお、バナジウム化合物は一部は表に示した組成で1200℃に焼成して作成した。

得られた微粉末の10g/lの分散液(3% NaCl含有)を作成し、これにJIS G 3141 SPCC(SB)ミガキ鋼板を浸漬し、30日後の腐食減量を測定し、同量のストロンチウムクロメートの腐食減量と比較した。○はストロンチウムクロメートより優れていることを示し、△は同等であり、×は劣っていることを示す。

また本実施例にはブリスト抑制に関する実施例をも示す。ブリストは塗装鋼板の表側と裏側の温度に差がある条件(温度勾配条件)あるいは電

した。得られた塗装鋼板のブリスト試験を以下のように行った。

#### 温度勾配下ブリスト試験:

塗装側40℃/裏側20℃の温度勾配下で水に浸漬14日間放置したあとのブリスト(フクレ)を目視で評価した。

◎-比較試料よりたいへん良好。

○-良好。

△-比較試料と同程度。

×-比較試料より劣っている。

この場合の比較試料は比較例1に示す、体質顔料のみを用いて防錆顔料を用いない場合である。

#### 電気防食下の剥離性:

塗装鋼板に亜鉛金属を結線し、3%食塩水中に1ヶ月間放置(30℃)し、スクラッチからのクリップ幅(ℓ/mm)で評価した。

0<ℓ≤2 ◎

2<ℓ≤5 ○

5<ℓ≤8 △

8<ℓ≤12 ×

12&lt;0      ××

結果を表-1に示す。

表-1

実施例	リン化合物(a)	バナジウム化合物(b)	モル比 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	焼成 温度(℃)	焼成 時間 (時間)	冷却速度 (℃/分)	pH	腐食減量	温度勾配 下プリスター	電気防食 下剥離
1	オルトリン酸	3 CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	5/1	600	1	100	2.9	×	○	△
2	メタリン酸	CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	1/1	800	1	100	2.9	×	○	△
3	ピロリン酸	MnO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	1/1	800	1	100	2.2	×	○	△
4	リン酸カルシウム Ca <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	酸化バナジウム(V) “(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	1/1	1100	2	300	4.8	△	◎	○
5	リン酸1水素マグネシウム MgHPO <sub>4</sub>	“	2/1	1100	2	300	6.0	○	○	○
6	オルトリン酸マグネシウム Mg <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	1/1	1400	2	500	6.1	○	○	◎
7	リン酸亜鉛処理 スラッジ	3 CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	1/1	1400	2	600	6.9	○	△	○
8	メタリン酸カルシウム	4 CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	1/1	1400	2	100	8.4	○	×	△
9	トリポリリン酸 <sup>1)</sup> アルミニウム系顔料	ZnO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	1/1	1400	3	徐冷*	6.0	×	△	○
10	複合リン酸塩顔料 <sup>2)</sup>	酸化バナジウム(V)(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	10/1	1400	3	徐冷	2.0	×	◎	◎
11	メタリン酸カルシウム CaO・P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	酸化バナジウム(III)(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	2/1	1100	3	徐冷	3.2	×	◎	○
12	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	酸化バナジウム(IV)(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	2/1	1100	3	徐冷	2.1	×	○	△
13	メタリン酸マグネシウム MgO・P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3 CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	20/1	1200	2	徐冷	5.7	○	○	○
14	メタリン酸カルシウム CaO・P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	1/1	1200	1	200	4.5	○	◎	○
15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4 MnO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	1/1	1200	2	300	7.3	○	×	○
16	メタリン酸カルシウム CaO・P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物	50/1	1100	2	300	3.5	×	◎	○
17	リン酸カルシウム Ca <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	三塩化バナジル(V) (VO)Cl <sub>3</sub>	1/1	1200	2	徐冷	5.8	○	△	△
18	実施例6と同じ	実施例6と同じ	1/1	1200	2	徐冷	6.2	○	△	○

表-1の続き

実施例	リン化合物(a)	バナジウム化合物(b)	モル比 $P_2O_5/V_2O_5$	焼成 温度(℃)	焼成 時間(時間)	冷却速度 (℃/分)	pH	腐食減量	温度勾配 下ブリスター	電気防食 下剥離
19	$Zn_3(P_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ オルトリン酸の混合物 (モル比1:2)	$2MgO \cdot V_2O_5$ 焼成物	2/1	1300	2	100	5.1	△	○	○
20	$CaHPO_4$ と $P_2O_5$ の混合物 (モル比1:2)	$V_2O_5$ と $V_2O_4$ の 混合物 (モル比1:1)	5/1	1200	2	100	2.5	×	○	△
比較例 1	なし	なし					6.5	×	△	△
2	(ストロンチウムクロメート)						8.0	△	×	△

実施例13および16は淡色顔料であった。

- 1) 帝国化工製 Kホワイト82  
2) 水沢化学工業製 ミズカネックス300

#### 実施例21～27および比較例3

上記実施例5の防錆顔料を用いて、その添加量による耐ソルトスプレー性について試験した。

本発明防錆顔料、体質顔料および着色顔料を表-2に示す配合比で熱硬化型樹脂エポキシポリウレタン樹脂に加えて、総計100重量部に塗料を得た。この塗料をJIS G 3141 S P C C - S D (ガル鋼板)に20 $\mu$ mの厚さで塗装し、190℃で1分間焼付けた。得られた塗装板にソルトスプレー(JIS Z 2371)テストを行って剥離性およびブリスターを判定した。さらに、常温硬化型の樹脂として、エポキシ樹脂系塗料(日本ペイント社製のコボンマスチックプライマー)、水性樹脂の例として、日本ペイント社から市販のパワートップU-30(電着塗料を用いた例)も実施した。この結果をそれぞれ実施例26、27に示す。

本発明の防錆顔料として上記実施例の13のものを5重量部と、体質顔料、着色顔料を15重量部、コボンマスチックプライマーのビヒクルを8

0重量部になるよう組み合わせ、上記と同様の鋼板にスプレー塗装し常温で10日間保ち硬化させた。乾燥膜厚は50 $\mu$ mであった。

また、上記実施例の14の防錆顔料を塗料中の固型分100重量部に対し2重量部とり、パワートップU-30に配合し、塗料を得た。これを上記鋼板に150Vで3分間電着塗装し170℃で30分間焼き付けた。膜厚は25 $\mu$ mであった。

剥離性評価は、素地に達するキズをナイフで入れカット部からの片側ハクリ幅を測定し、基準サンプル(各々の樹脂系でストロンチウムクロメートを防錆顔料として全ソリッド分に対し10%(w)入れたもの)に対して非常に優れているもの◎、優れているもの○、同等のもの△、劣っているもの×の4段階で評価した。

ブリスター性評価は、キズを入れない塗装鋼板をソルトスプレー試験機(35℃×500h)に入れ、ブリスターのほとんどないもの○、少し発生したもの△、多く発生したもの×、の3段階評価で表示した。

## 実施例 28 ~ 44

表-3 に示したリン化合物(a)、バナジウム化合物(b)および網目修飾イオン源(c)を表-3 に示すモル比になるようにとり、実施例1と同様に実験した。結果を表-3 に示す。

表-2

実施例番号	本発明防錆顔料(添加量)	他の顔料添加量	ビヒクルの量	紫外透過性(P)	ソルトスプレースト	
					耐蝕性	ブリスト
21	0.1	19.9	80	$5 \times 10^{-10}$	○	○
22	0.5	19.5	80	$5 \times 10^{-10}$	○	○
23	5.0	15.0	80	$5 \times 10^{-10}$	○	○
24	20	10.0	70	$5 \times 10^{-10}$	○	○
25	50	0	50	$3 \times 10^{-9}$	△	○
26	5.0	15.0	80	$9 \times 10^{-10}$	○	○
27	2.0	測定せず	測定せず	$2 \times 10^{-11}$	○	○
比較例3	10 (ストロンチウムクロメート)	10	80	$5 \times 10^{-10}$	△	△

表-3

実施例(番号)	リン化合物(a)	バナジウム化合物(b)	網目修飾イオン源(c)	モル比	焼成温度(℃)	焼成時間(時間)	冷却速度(℃/分)	pH**	腐食減量
				$P_2O_5:V_2O_5:MO^*$					
28	複合リン酸塩顔料 1)	酸化バナジウム(V)( $V_2O_5$ )	MgO	1:1:4	1400	2	徐冷***	6.2	○
29	複合リン酸塩顔料 1)	" ( $V_2O_5$ )	MgO	0.5:1:3	1400	2	"	6.8	△
30	$Ca(H_2PO_4)_2$	" ( $V_2O_5$ )	$3CaO \cdot B_2O_3$ の焼成物	2:1:6	1100	1	300	7.8	○
31	$MgHPO_4$	" ( $V_2O_5$ )	CaO	2.5:1:7	1100	1	300	6.5	○
32	$Mg_2(P_2O_7)_3$	" ( $V_2O_5$ )	CaO	3:1:10	1400	3	600	7.1	○
33	リン酸亜鉛処理スラッジ	" ( $V_2O_5$ )	CaOとMgOの混合物(モル比1:1)	1:1:4	1400	3	600	7.1	△
34	トリポリリン酸 2) アルミニウム系顔料	" ( $V_2O_5$ )	MgO	5:1:15	1100	2	徐冷	6.3	△
35	オルトリン酸( $H_3PO_4$ )	" ( $V_2O_5$ )	MnO	10:1:22	1000	2	300	7.8	○
36	メタリン酸	" ( $V_2O_5$ )	ZnOとMgO(モル比3:6)	2:1:9	1400	2	300	8.1	○
37	五酸化リン( $P_2O_5$ )	酸化バナジウム(III)( $V_2O_3$ )	CaO	1:1:2	1100	2	徐冷	6.3	○
38	$P_2O_5$	$V_2O_3$ と $V_2O_5$ の混合物(モル比1:1)	CaO	1:1:4	650	1	300	6.6	○
39	第2リン酸マグネシウム $MgHPO_4$	酸化バナジウム(V)( $V_2O_5$ )	2酸化マンガン( $MnO_2$ )	2.5:1:6	1200	2	徐冷	6.2	○
40	$P_2O_5$ とメタリン酸の混合物(モル比1:1)	$MnO \cdot V_2O_5$ 焼成物	$CaCO_3$	2:1:6	1100	2	500	7.5	○
41	第2リン酸マグネシウム $MgHPO_4$	酸化バナジウム(V)( $V_2O_5$ )	$MnO$ , CaO モル比0.5:1	2.5:1:6.5	1200	2	徐冷	6.5	○
42	五酸化リン( $P_2O_5$ )	"	$MnO$ , MgO モル比2:20	10:1:22	1000	1	徐冷	7.5	○
43	$P_2O_5$	$V_2O_5$	$NaOH$	1:1:4	800	2	100	6.4	○
44	メタリン酸	$V_2O_5 \cdot V_2O_3$ (モル比1:1)	$Na_2O$	1:1:4	1000	2	100	6.5	○

1) 水沢化学工業社からミズカネックス300として市販。

2) 帝国化工社からKホワイト82として市販。

\*  $MO$ または $M_2O$ または $MO_2$ 。

\*\* 微粉末1gを水100mlに分散懸濁させて48時間放置後25℃でpHを測定した。

\*\*\* 徐冷とはここでは50℃/分未満の冷却速度をいう。

実施例34は淡色であった。

実施例45～51および比較例4

上記実施例31の防錆顔料を用いて、その添加量による耐ソルトスプレー性について実施例21～27および比較例3と同様に試験した。結果を表-4に示した。

表-4

実施例 番号	本発明防錆 顔料(添加量)	他の顔料 添加量	ビヒクル の量	酸素透過性 (P)	ソルトスプレーテスト	
					耐腐性	ブリストア
45	0.1	19.9	80	$5 \times 10^{-10}$	○	○
46	0.5	19.5	80	$5 \times 10^{-10}$	○	○
47	5.0	15.0	80	$5 \times 10^{-10}$	◎	○
48	20	10.0	70	$5 \times 10^{-10}$	◎	○
49	50	0	50	$7 \times 10^{-8}$	○	△
50	5.0	15.0	80	$1 \times 10^{-8}$	○	○
51	2.0	測定せず	測定せず	$3 \times 10^{-11}$	◎	○
比較例 4	10 (ストロンチウム クロメート)	10	80	$5 \times 10^{-10}$	△	△

実施例52～63および比較例5、6

ブリストア抑制に関する実験を実施例1と同様に行った。ただし、表-5の条件で実施例28と同様に防錆顔料を作成した。

表-5

実施例 (番号)	リン化合物(a)	バナジウム化合物(b)	網目修飾 イオン源(c)	モル比	焼成 温度(℃)	焼成 時間 (時間)	冷却速度 (℃/分)	pH	温度勾配 プリスター	電気防食 剥離
				$P_2O_5/V_2O_5/MO^*$						
52	$P_2O_5$	$V_2O_5$	$CaSiO_3$	1:0.5:1	1400	3	100	2.8	○	△
53	$P_2O_5$	$V_2O_5$	MgO	1:0.2:1	1200	1	"	4.4	○	○
54	$P_2O_5$	$V_2O_5$	$Ca(OH)_2$	1:0.2:1	1200	1	"	4.0	○	○
55	$P_2O_5$	$V_2O_5$	$CaCO_3$	1:1:1	1200	1	"	2.9	○	○
56	$P_2O_5$	$V_2O_5$	ZnO	1:0.2:1	1200	1	300	3.6	○	○
57	$P_2O_5$	$V_2O_5$	$MnCO_3$	1:0.2:1	1200	1	"	3.9	○	○
58	85%リン酸	$V_2O_5$	$BaCO_3$	1:0.2:1	1000	1	"	4.2	○	○
59	メタリン酸	$V_2O_5, V_2O_3$ (モル比1:1)	$Zn(OH)_2$	1:1:1	1000	1	"	3.0	○	○
60	メタリン酸	$V_2O_5$	$Co(OH)_2$	1:0.1:1	1000	1	"	4.5	○	○
61	メタリン酸	$V_2O_5$	$Fe_2O_3$	1:0.5:1	1400	1	徐冷**	3.2	○	○
62	メタリン酸	$V_2O_5, V_2O_3$ (モル比1:1)	CaO	1:1:1	800	2	100	2.8	○	○
63	$P_2O_5$	$V_2O_5$	$Ca(OH)_2$	1:0.01:0.5	800	2	徐冷	2.1	○	△
比較例5	体質顔料	-	-	-	-	-	-	6.5	△	△
6	ストロンチウム クロメート	-	-	-	-	-	-	8.0	×	○

\* MOはMO、 $M_2O$ または $M_2O_3$ のいずれかであってよい。

\*\* 徐冷とはここでは50℃/分未満の冷却速度をいう。

## 実施例64～73

表-6に示したリン化合物(a)、バナジウム化合物(b)およびガラス状物質(c)、更に必要に応じ網目修飾イオン源(d)を表-6に示すモル比になるようにとり、実施例1と同様に製造し、腐食試験を行った。結果を表-6に示す。

なお加熱温度はすべて1200℃で、2時間であった。

表-6

実施例 (番号)	リン化合物(a)	バナジウム化合物(b)	網目修飾 イオン源(d)	モル比	ガラス 状物質(c)	重量比 (倍)	pH*	腐食 減量
				P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :M <sub>2</sub> O				
64	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaOH	1:1:3	バイレックス	100	8.0	○
65	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaOH	1:1:4	バイレックス	200	9.0	△
66	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaOH	1:1:1	バイレックス	50	5.2	○
67	85%リン酸	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	KOH	1:1:1	バイレックス	10	4.0	△
68	85%リン酸	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	なし	1:1:0	バイレックス	100	7.2	○
69	85%リン酸	NaVO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:1:2	バイレックス	20	6.5	○
70	メタリン酸	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LiOH	2:1:4.5	バイレックス	50	6.8	○
71	メタリン酸	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LiOH	2:1:4.5	Cガラス	50	7.5	○
72	メタリン酸	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LiOH	2:1:4.5	Eガラス	50	7.8	○
73	メタリン酸	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LiOH	2:1:4.5	バイレックス	10	7.5	○

\* 微粉末1gを水100mlに分散懸濁させて48時間放置後25℃でpHを測定した。

実施例64、65、68、69、70、71および72は淡色であった。

#### 実施例74～80および比較例7

上記実施例73の防錆顔料を用いて、その添加量による耐ソルトスプレー性について実施例21～27および比較例3と同様に試験した。結果を表-7に示す。

表-7

実施例 番号	本発明防錆 顔料(添加量)	他の顔料 添加量	ビヒクル の量	酸素透過性 (P)	ソルトスプレーテスト	
					耐腐性	ブリストラー
74	0.1	19.9	80	$5 \times 10^{-10}$	○	○
75	0.5	19.5	80	$5 \times 10^{-10}$	○	○
76	5.0	15.0	80	$5 \times 10^{-10}$	◎	○
77	20	10.0	70	$5 \times 10^{-10}$	◎	△
78	50	0	50	$7 \times 10^{-9}$	△	○
79	5.0	15.0	80	$7 \times 10^{-10}$	○	○
80	2.0	測定せず	測定せず	$1 \times 10^{-11}$	○	○
比較例 7	10 (ストロンチウム クロメート)	10	80	$5 \times 10^{-10}$	△	△

## 実施例 81～84 および比較例 8、9

ブリストー抑制に関する実験を実施例 1 と同様  
に行った。結果を表-8 に示す。

表-8

実施例 (番号)	リン化合物(a)	バナジウム化合物(b)	網目修飾 イオン源 (c)	モル比 $P_2O_5/V_2O_5/MO$ 又は $M_2O$	ガラス状 物質(d)	重量比 (倍)	焼成 温度(℃)	焼成 時間 (時間)	pH	温度勾 配ブリ スター	電気 防食 剥離
81	85%リン酸・ メタリン酸	$V_2O_5$ (0.4モル)・ $V_2O_3$ (0.1モル)	CaO	1:0.5:1	Eガラス	2.0	1300	2	3.7	○	◎
82	85%リン酸・ メタリン酸	メタバナジン酸 ソーダ	$Na_2CO_3$	1:1:1	Eガラス	1.0	1200	2	4.5	○	○
83	$P_2O_5$	$V_2O_5$	LiOH	1:0.1:0.1	Cガラス	5.0	1000	2	6.2	○	○
84	メタリン酸	$V_2O_5$	なし	1:1:0	パイレックス	3.0	1200	3	4.2	○	○
比較例 8	体質顔料	-	-	-			-	-	6.5	△	△
9	ストロンチウム クロメート	-	-	-			-	-	8.0	×	○

実施例 81～84 は淡色であった。



## 実施例 85 ~ 119

本実施例は本発明の防錆顔料の防錆能をクロム酸イオンのそれと比較した。3%食塩水中に表-9に示すリン化合物とバナジウム化合物とを混合した防錆顔料を重量で1%添加し、空気開放系の25℃での冷間圧延板(JIS S 3141 SD)の腐食減量が、3%食塩水にクロム酸イオンを添加した場合より小さい場合を○、略同等の場合を△、より大きい場合を×として表わし表-9に示す。クロム酸イオンはクロム酸ナトリウムの形で添加し、添加量は防錆顔料から溶出するリン酸イオンとバナジン酸イオンの添加モル濃度になる様に調整した。腐食減量は、以下の操作により算出した。前記試験液に70×150mmの冷間圧延鋼板重量agを20日間浸漬した後錆等の付着物をスポンジ等で取り去った後乾燥し、その重量を測定した(重量bg)。

$$(\text{腐食減量}) = \frac{a-b}{210} \quad (\text{g/cm}^2)$$

さらに3%食塩水中に表-10に示すリン化合物

物(a)とバナジウム化合物(b)、さらに網目修飾イオン源(c)を表に示したモル比で配合し、混合した防錆顔料を同様にして試験した。

表-9

実施例番号	リン化合物 6)			バナジウム化合物			リン化合物/バナジウム化合物モル比	評価
	種	種	κ μS/cm	種	種	κ μS/cm		
85	第2リン酸カルシウム	7.1	163	MnO <sub>2</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>a)</sup>	7.1	63	1/1	○
86	第3リン酸カルシウム	7.3	33	"	"	"	3/1	△
87	第3リン酸マグネシウム	8.3	200	"	"	"	1/1	○
88	第2リン酸バリウム	7.5	89	"	"	"	2/1	△
89	第2リン酸マグネシウム	7.2	400	"	"	"	1/1	○
90	第1リン酸カルシウム	3.4	4400	3MnO <sub>2</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	7.7	30	1/1	○
91	第2リン酸カルシウム	7.1	150	MnO <sub>2</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	5.0	150	1/1	○
92	第3リン酸カルシウム	7.4	30	"	"	"	1/1	△
93	第2リン酸マグネシウム	7.5	520	"	"	"	1/1	○
94	第3リン酸マグネシウム	9.0	90	"	"	"	1/1	○
95	第2リン酸カルシウム	7.1	150	2MnO <sub>2</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	6.6	90	2/1	○
96	第2リン酸マグネシウム	7.5	520	"	"	"	3/1	○
97	第3リン酸カルシウム	7.4	30	MnO <sub>2</sub> ・10V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	4.5	300	5/1	○
98	第2リン酸マグネシウム	7.5	520	10MnO <sub>2</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	8.1	30	1/2	△
99	第2リン酸カルシウム	7.1	150	"	7.7	30	1/1	○
100	トリポリリン酸アルミニウム <sup>4)</sup>	6.6	30	3MnO <sub>2</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	"	30	2/1	○
101	リンモリブデン酸アルミニウム <sup>5)</sup>	6.9	30	"	"	30	2/1	○
102	第2リン酸マグネシウム	7.2	400	ビロバナジン酸カルシウム	8.5	230	1/1	○
103	リン酸亜鉛処理スラッジ <sup>1)</sup>	6.5	190	"	"	"	1/1	△
104	トリポリリン酸 <sup>2)</sup>	7.5	410	3ZnO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.8	370	1/1	○
105	第2リン酸マグネシウム <sup>3)</sup>	7.2	400	"	"	"	2/1	○
106	メタリン酸カルシウム <sup>4)</sup>	8.1	40	3Ca(OH) <sub>2</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.8	58	2/1	○
107	トリポリリン酸 <sup>4)</sup>	6.6	26	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	"	"	5/1	○
108	リンモリブデン酸 <sup>5)</sup>	6.9	29	"	"	"	10/1	○
109	トリポリリン酸 <sup>4)</sup>	6.6	26	2Co(OH) <sub>2</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.0	100	1/1	△
110	アルミニウム <sup>4)</sup>	"	"	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.8	73	5/1	○
111	"	"	"	3MnO <sub>2</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.7	42	10/1	○
112	"	"	"	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.0	90	10/1	○
113	第2リン酸マグネシウム	7.2	400	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.7	360	1/1	○
114	"	"	"	5/3CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.7	950	1/1	○
115	第2リン酸カルシウム	7.1	163	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ・Ca(OH) <sub>2</sub> ・Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O <sup>c)</sup>	7.9	350	1/1	○

1) リン酸亜鉛処理液(日本ペイント製グラノ  
 ザン SD 2500系)にて鉄鋼板を標準条件に  
 て処理し、リン酸亜鉄・鉄(Ⅲ)を主成分とするス  
 ラッジを採取した。このスラッジ500gをイオ  
 ン交換水に分散搅拌、遠心分離にて洗浄した。こ  
 の操作を数回繰り返したところ、分散液のpH4.8、 $\kappa$ 0.33mS/cmとなった。これに水酸化カル  
 シウムを加えて10時間搅拌後(25℃)、pH6.5、 $\kappa$ 0.19mS/cmとなった。これを遠心  
 分離でレーキを取り出し、200℃で5時間乾燥  
 したところ、微粉末350gを得た。

2) トリポリリン酸亜鉛を主体とする顔料ZPT(堺化学工業製)500gをイオン交換水1ℓに分散  
 したところpH4.1であった。これに搅拌下で  
 (25℃)、水酸化カルシウムを添加し、10時間  
 搅拌後、pH7.5、 $\kappa$ 0.41mS/cmとなった。  
 これを遠心分離でレーキを取り出し、150℃で  
 5時間乾燥すると、450gの微粉末を得た。

3)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とメタリン酸を $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ の  
 モル比が1/1になるように混合し、900℃

で2時間融解した。冷却後、ハンマーミルで1mm  
 以下に粉碎後、ジェットミルで10 $\mu$ m以下にな  
 るように粉碎した。

4) 帝国化工社製 Kホワイト82

5) 菊池色素工業社製 LFボウセイ

6) リン化合物は、結晶水を含まない形で重量  
 を表示した。

a) 五酸化バナジウムと四三酸化マンガンとを  
 モル比で1:1で均一に混合し、1100℃で2  
 時間焼成反応させた。できたガラス状物質をハン  
 マーミルで1mm以下に粉碎したあとで、ジェット  
 ミルで10 $\mu$ m以下に微粉碎した。

バナジウム化合物については特に注を付さない  
 限り、aとほぼ同様の製法で得た。

b) 五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )と酸化マンガン  
 ( $\text{MnO}_2$ )とを表に示したモル比で混合し、実施例  
 90~94は1100℃で、実施例95および9  
 6は1200℃で、実施例97は900℃で、実  
 施例98は1400℃で、実施例99~101は  
 1150℃で2時間焼成し、微粉碎した。

c)  $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をモ  
 ル比で0.7:0.5:1.4の比で混合し、自動乳  
 鉢で5時間搅拌した。搅拌すると発熱した粉末は  
 一時粘着性が出た。生成した反応物を100℃で  
 1時間乾燥したあと、さらに1時間乳鉢で粉碎し  
 た。

表-10

実施例	リン化合物(a)	バナジウム化合物(b)	網目修飾イオン源(c)	$P_2O_5-V_2O_5-MO$ モル比	混合の方法	pH	$\kappa$ $\mu S/cm$	評価
116	$CaHPO_4$	$V_2O_5$	$Mg(OH)_2$	40-1-84	A (10時間)	7.8	600	○
117	$MgHPO_4$	$V_2O_5$	CaO	5-1-13	B (5時間)	7.5	940	○
118	$Ca(H_2PO_4)_2$	$V_2O_5$	MgO	10-1-22	C (30分)	6.2	700	○
119	メタリン酸 $HPO_3$	$CaO \cdot V_2O_5$	MgO	5-1-14	A (5時間)	7.8	1000	○

注)混合の方法

- A 自動乳鉢で混合、同時に粉砕した。  
 B ハンマーミルで混合、同時に粉砕した。  
 C 石うす式粉砕機で混合、同時に粉砕した。  
 (増幸産業製マスコロイダー)

さらに混合のあと200℃で2時間乾燥した。

第1頁の続き

優先権主張

⑫昭62(1987)2月18日⑬日本(JP)⑭特願 昭62-36190  
 ⑫昭62(1987)2月18日⑬日本(JP)⑭特願 昭62-36191  
 ⑫昭62(1987)2月18日⑬日本(JP)⑭特願 昭62-36192  
 ⑫昭62(1987)8月31日⑬日本(JP)⑭特願 昭62-218680

⑯発明者 山 本 隆 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
 内

⑯発明者 陣 内 正 博 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
 内